

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-106746

⑬ Int.Cl.⁴
C 22 C 38/14

識別記号

庁内整理番号
7217-4K

⑭ 公開 昭和61年(1986)5月24日

審査請求 未請求 発明の数 4 (全7頁)

⑮ 発明の名称 鉄系形状記憶合金

⑯ 特 願 昭59-229916

⑰ 出 願 昭59(1984)10月30日

⑱ 発 明 者 芦 田 善 郎 神戸市東灘区西岡本5-10-12-303

⑲ 出 願 人 株式会社神戸製鋼所 神戸市中央区臨浜町1丁目3番18号

⑳ 代 理 人 弁理士 牧野 逸郎

明 細 書

1. 発明の名称

鉄系形状記憶合金

2. 特許請求の範囲

(1) 重量%で

Ni 31~35%、

Co 8~15%、

Ti 2.5%より少ない量、及び

Al 0.5~10.0%、

残部鉄及び不可避免的不純物よりなることを特徴とする鉄系形状記憶合金。

(2) 重量%で

(a) Ni 31~35%、

Co 8~15%、

Ti 2.5%より少ない量、及び

Al 0.5~10.0%に加えて、

(b) Mo 0.5~3.0%、

Nb 0.5~3.0%、及び

B 0.001~0.010%

よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元

素、

残部鉄及び不可避免的不純物よりなることを特徴とする形状記憶合金。

(3) 重量%で

(a) Ni 31~35%、

Co 8~15%、及び

Ti 2.5~6.5%に加えて、

(b) Al 1.5~10.0%、

Mo 1.0~5.0%、

W 1.0~5.0%、

Nb 0.5~5.0%、及び

B 0.005~0.010%

よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、及び

残部鉄及び不可避免的不純物よりなることを特徴とする形状記憶合金。

(4) 重量%で

(a) Ni 31~35%、

Co 8~15%、

Ti 2.5~6.5%、及び

A 1.5 ~ 6.5 %に加えて、

(b) Mo 0.5 %から1.0 %未満、及び

B 0.002 %から0.005 %未満、

よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、及び

残留鉄及び不可避免的不純物よりなることを特徴とする形状記憶合金。

3. 発明の詳細な説明

本発明は鉄系形状記憶合金に関する。

形状記憶合金は、その特異な機能を利用して、工業、エネルギー、医学等種々の分野への応用展開が期待される金属材料であつて、既に一部ではその実用化も試みられている。形状記憶現象及び擬弾性現象は、熱弾性マルテンサイト変態を起こす合金に現われるものであつて、かかる現象を示す金属材料は、主として非鉄合金において多く見出されているが、鉄系合金においても、Fe-25 原子%PtとFe-30 原子%Pdとが熱弾性マルテンサイトになり、完全な形状記憶現象を示すことが知られている。

て旧粒界が脆弱であることにつながり、かくして、粒界破壊しやすいこととなる。

本発明者らはFe-Ni-Co-Ti 系形状記憶合金における上記した問題を解決するために、この合金をオースエイジしたときに現われる形状記憶性を阻害することなく、このオースエイジ中に生じる η -Ni₃Tiの粒界析出を防止し、若しくは抑制する添加元素について鋭意広範に研究した結果、合金中のTi量によつてその適正な添加量は必ずしも同じではないが、概してAl、Mo、W、Nb及びBよりなる群から選ばれる1種を単独添加し、又は2種以上を複合添加することによつて、前記 η -Ni₃Tiの粒界析出を効果的に防止することができ、かくして、延性が改善されると共に、形状記憶性にすぐれる鉄系形状記憶合金を得ることができ、このことを見出して、本発明に至つたものである。

本発明による鉄系形状記憶合金の第1は、重量%で

Ni 31 ~ 35 %、

Co 8 ~ 15 %、

更に、最近になつて、Fe-Ni-Co-Ti 合金をオーステナイト域で時効処理、即ち、オースエイジした後、低温に冷却するとき、シン・プレート

(thin plate)・マルテンサイト組織が形成され(日本金属学会秋期大会一般講演概要第216頁(1982年9月))、更に、この合金が形状記憶現象を示すことも見出されている。この合金は鉄系合金であるために製造が容易であると共に、比較的安価であり、実用性の高い形状記憶合金であるが、一方、この合金においては、オースエイジするとき、オーステナイト粒界に粒界反応型の析出物として、 η 相のNi₃Ti(以下、 η -Ni₃Tiと称する。)が析出することも既に知られている(日本金属学会春期大会一般講演概要第198頁及び306頁(1984年4月))。

本発明者らは、上記合金を特にその機械的性質に及ぼす上記析出物の影響なる観点から更に鋭意研究した結果、この析出物が粒界に存在するとき、合金の延性を低めることを見出した。形状記憶合金において延性が低いことは、繰返し変形に対し

Ti 2.5 %より少ない量、及び

Al 0.5 ~ 10.0 %、

残留鉄及び不可避免的不純物よりなることを特徴とし、第2は、重量%で

(a) Ni 31 ~ 35 %、

Co 8 ~ 15 %、

Ti 2.5 %より少ない量、及び

Al 0.5 ~ 10.0 %に加えて、

(b) Mo 0.5 ~ 3.0 %、

Nb 0.5 ~ 3.0 %、及び

B 0.001 ~ 0.010 %

よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、残留鉄及び不可避免的不純物よりなることを特徴とする。

また、本発明による鉄系形状記憶合金の第3は、重量%で

(a) Ni 31 ~ 35 %、

Co 8 ~ 15 %、及び

Ti 2.5 ~ 6.5 %に加えて、

(b) Al 1.5 ~ 10.0 %、

M o 1.0 ~ 5.0 %、
 W 1.0 ~ 5.0 %、
 N b 0.5 ~ 5.0 %、及び
 B 0.005 ~ 0.010 %

よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、
 及び

残留鉄及び不可避的不純物よりなることを特徴
 とし、

その第4は、重量%で

(a) N i 31 ~ 35 %、
 C o 8 ~ 15 %、
 T i 2.5 ~ 6.5 %、及び
 A l 1.5 ~ 6.5 %に加えて、

(b) M o 0.5 %から1.0 %未満、及び
 B 0.002 %から0.005 %未満、
 よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、
 及び
 残留鉄及び不可避的不純物よりなることを特徴
 とする。

シン・プレート・マルテンサイトは、完全双晶

マルテンサイトであること、及び変態歪による応
 力がオーステナイト母相中では弾性変形によつて
 緩和され、塑性変形が起こらないことに特徴を有
 する。このようなシン・プレート・マルテンサイ
 トの生成には、母材強度（降伏強さ）が大きいこ
 と又は剛性率が小さいことが有利であり、このよ
 うな場合、変態歪による母相の塑性変形が起こり
 難いからである。また、変態時の容積変化、変態
 シアー量が少ないときも、変態に伴う母相への歪
 が小さくなるので、塑性変形が起こり難くなる。
 更に、マルテンサイトの正方晶率（tetragonali-
 ty）が大きいこともシン・プレート・マルテンサ
 イトの生成に有利である。この正方晶率が大き
 くなるほど、マルテンサイトの（112）双晶変形のシ
 アー量が小さくなり、双晶界面エネルギーが低下
 する。これらはマルテンサイト晶内での双晶の形
 成を容易にし、密度を大きくする作用がある。ま
 た、正方晶率が大きいほど、変態シアー量は小さ
 くなり、母相の塑性変形が起こり難い。

シン・プレート・マルテンサイトの生成に有利

な他の要因は、マルテンサイトの生成温度、即ち、
 M s 点が低いことである。M s 点が低いほど、マ
 ルテンサイト晶での双晶変形がすべり変形に比べ
 て起こりやすいからである。また、母材の強度も
 上昇し、塑性変形し難くなる。

本発明合金において、N i、C o 及び T i は合
 金にシン・プレート・マルテンサイトを生成させ
 るために上記範囲にあることが必要であり、上記
 範囲をはずれる組成によつては、合金はシン・プ
 レート・マルテンサイトを生成せず、従つて、形
 状記憶性を示さない。特に、N i は M s 点を低く
 するのに効果がある。T i はオースエイジにより
 母相オーステナイト中に規則（ordered） r' -Ni₃Ti
 を均一微細に析出させて、母相を強化し、或いは
 マルテンサイトの正方晶の出現等に効果がある。
 また、C o は母材のキュリー点を上昇させ、M s
 点との差を大きくすることにより、変態容積変化
 を小さくし、更に、母相の剛性率を低下させるの
 に有効である。

上記のようにFe-Ni-Co-Ti 合金をオースエイジ

すると、オーステナイト粒内に r' 相のNi₃Tiが
 微細に析出するが、この粒内における析出が飽和
 すると、本来、Ni₃Tiの安定相は η -Ni₃Tiである
 から、 r' -Ni₃Tiは η -Ni₃Tiに変化する。この場
 合の変化はセパレート・ニュークレーション
 (separate nucleation) にて起こり、核生成位置
 は粒界である。即ち、 r' -Ni₃Tiとして析出した
 N i 及び T i が再度、マトリックスに固溶し、粒
 界に移動して、最終安定相である η -Ni₃Tiとして
 再析出するのである。

本発明において用いる添加元素A l、M o 及び
 W は N i 及び T i の拡散を妨げることによつて、
 η -Ni₃Tiの粒界析出を防止する。また、A l 及
 び N b は r' -Ni₃Tiを安定化する。更に、B は
 η -Ni₃Tiの粒界析出核生成を抑制する。

しかし、かかる効果を有効に発現させるための
 これら元素の適正な添加量は、合金におけるT i
 量に依存する。先ず、合金におけるT i 量が2.5
 %よりも少ないときについて説明する。

T i を2.5 %よりも少ない量にて含有する合金

については、Al を 0.5 ~ 10.0 % の範囲で添加することが有効である。Al 量が 0.5 % よりも少ないときは、Ni 及び Ti の拡散を妨げ、また、 γ' -Ni₃Ti を安定化する効果が十分でないで、 γ -Ni₃Ti の粒界析出を防止することができない。一方、10.0 % を越えて多量に添加するときは、合金の形状記憶性を阻害すると共に熱間加工性を劣化させる。

本発明によれば、Al と共に Mo、Nb 及び / 又は B を複合添加することができる。Mo 及び Nb は合金の形状記憶性を高めるのみならず、オーステナイト強度を高める結果、合金の形状回復力を強める効果を有する。B は前記したように、粒界析出を抑制する。かかる効果を有効に発揮させるためには、これら元素の添加量は、Mo 及び Nb についてはそれぞれ 0.5 ~ 3.0 %、B については 0.001 ~ 0.010 % の範囲とするのが適当である。

次に、合金における Ti 量が 2.5 ~ 6.5 % の範囲にある場合は、1.5 ~ 10.0 %、好ましくは 1.

5 ~ 6.5 % の Al、1.0 ~ 5.0 % の Mo、1.0 ~ 5.0 % の W、0.5 ~ 5.0 % の Nb 及び 0.005 ~ 0.010 % の B よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を添加することが有効である。各元素の添加量が上記下限値よりも少ないときは、 γ -Ni₃Ti の粒界析出を抑制する効果が十分でなく、一方、上記上限値を越えて多量に添加するときは合金の形状記憶性を阻害する。

更に、本発明によれば、Ti を 2.5 % 以上含有する合金において、Al と共に Mo 及び / 又は B を複合添加することにより、少量の Mo 及び / 又は B の添加によつて、 γ -Ni₃Ti の粒界析出を有効に防止することができる。即ち、Al の添加量を 1.5 ~ 6.5 % の範囲とすると、Mo を 0.5 % から 1.0 % 未満の範囲にて、及び / 又は B を 0.002 % から 0.005 % 未満の範囲で添加することにより、上記効果を発現させることができる。

本発明による鉄系形状記憶合金は、前記所定の組成を有する合金を 900 ~ 1200 °C に加熱して溶体化処理後、500 ~ 800 °C の温度で 10

0 時間以下のオースエイジ処理を施すことにより製造することができ、冷却又は応力付加に対応して、シン・プレート・マルテンサイトを生成させる。即ち、本発明による合金は、ある温度以下で任意の方法により変形を与えた後、加熱時にマルテンサイトが母相へ戻る逆変態の終了温度 A_f 点以上の温度に加熱することによつて、形状が変形前に復元する形状記憶性を示す。

実施例

表に示すように、Fe-Ni-Co-Ti 合金を基本合金とし、これに Al、Mo、W、Nb 及び / 又は B を添加した合金を真空溶解法にて製造し、鍛造、圧延して厚さ 5 mm、幅 70 mm 及び長さ 1000 mm の板を製造し、供試材とした。

この供試材を 1150 °C で 1 時間加熱して溶体化処理した後、空冷し、この後、700 °C で 4 時間オースエイジして、 γ -Ni₃Ti の析出状況を観察した。また、上記オースエイジ処理後、厚さ 1 mm、幅 5 mm 及び長さ 50 mm の平板に切出し、液体窒素中で -196 °C の温度にて曲げ角度 100 ° の V

合 金	化 学 成 分 (重量%)								η-Ni ₃ Tiの 粒界析出の有無	形状回復率 (%)	伸 び (%)	備 考
	Ni	Co	Ti	Al	Mo	W	Nb	B				
従来合金	33	10	4	-	-	-	-	-	有	100	7	第1図
発明合金1	33	10	1.5	0.5	-	-	-	-	無	100	27	
2	33	10	1.5	1.0	-	-	-	-	無	100	30	
3	33	10	1.5	1.5	-	-	-	-	無	100	32	
4	33	10	1.5	2.0	-	-	-	-	無	100	33	
5	33	10	1.5	6.0	-	-	-	-	無	100	34	
6	33	10	1.5	8.0	-	-	-	-	無	100	33	
7	33	10	1.5	2.0	1.0	-	-	-	無	100	31	
8	33	10	1.5	2.0	-	-	1.0	-	無	100	32	
9	33	10	1.5	2.0	-	-	-	0.003	無	100	31	
比較合金1	33	10	2.5	0.5	-	-	-	-	有	100	12	
2	33	10	2.5	1.0	-	-	-	-	僅かに有	100	25	
発明合金10	33	10	2.5	1.5	-	-	-	-	無	100	32	
11	33	10	2.5	2.5	-	-	-	-	無	100	33	
12	33	10	2.5	3.5	-	-	-	-	無	100	33	
13	33	10	2.5	6.0	-	-	-	-	無	100	33	
14	33	10	2.5	8.0	-	-	-	-	無	100	32	

(続き)

合 金	化 学 成 分 (重量%)								η-Ni ₃ Tiの 粒界析出の有無	形状回復率 (%)	伸 び (%)	備 考
	Ni	Co	Ti	Al	Mo	W	Nb	B				
比較合金3	33	10	4	0.5	-	-	-	-	無	100	7	第2図
4	33	10	4	1.0	-	-	-	-	僅かに有	100	22	
発明合金15	33	10	4	1.5	-	-	-	-	無	100	30	第3図
16	33	10	4	2.5	-	-	-	-	無	100	31	
17	33	10	4	3.5	-	-	-	-	無	100	31	
18	33	10	4	5.0	-	-	-	-	無	100	34	
比較合金5	33	10	3.5	-	0.2	-	-	-	有	100	7	
6	33	10	3.5	-	0.5	-	-	-	僅かに有	100	11	
発明合金19	33	10	3.5	-	1.0	-	-	-	無	100	33	
20	33	10	3.5	-	1.5	-	-	-	無	100	34	
21	33	10	3.5	-	3.5	-	-	-	無	90	32	
22	33	10	3.5	1.5	1.0	-	-	-	無	100	34	
比較合金7	33	10	3.5	-	-	0.5	-	-	僅かに有	100	12	
発明合金23	33	10	3.5	-	-	1.5	-	-	無	100	29	
24	33	10	3.5	-	-	3.2	-	-	無	100	23	
比較合金8	33	10	3.5	-	-	-	0.3	-	僅かに有	100	9	

(続き)

合 金	化 学 成 分 (重量%)								η-Ni ₃ Tiの 粒界析出の有無	形状回復率 (%)	伸 び (%)	備 考
	Ni	Co	Ti	Al	Mo	W	Nb	B				
発明合金25	3.3	1.0	3.5	-	-	-	1.0	-	無	100	29	
26	3.3	1.0	3.5	-	-	-	2.0	-	無	100	33	
27	3.3	1.0	3.5	-	-	-	3.0	-	無	100	30	
28	3.3	1.0	3.5	1.5	-	-	2.0	-	無	100	34	
比較合金9	3.3	1.0	3.5	-	-	-	-	0.003	僅かに有	100	8	
発明合金29	3.3	1.0	3.5	-	-	-	-	0.008	無	100	29	
30	3.3	1.0	3.5	2.0	-	-	-	0.003	無	100	32	

字型に曲げ変形を行ない、この後、室温中に取り出して平板に戻る度合によつて形状回復率を調べ、また、形状回復力を調べた。更に、別に上記オースエイジ処理後、引張試験片を作製し、常温にて引張試験を行なつて伸びを測定した。結果を表に示す。

従来合金はFe-Ni-Co-Ti系基本合金であり、第1図に示すように、オーステナイト粒界に多くのη-Ni₃Tiが析出しており、伸びも極めて低い。第2図は、Alの添加量が不足するために、粒界に尚僅かのη-Ni₃Tiが析出している比較例合金の金属組織の一例を示す。

これらに対して、第3図は本発明による合金の金属組織を示す、粒界にはη-Ni₃Tiの析出が認められない。従つて、本発明による合金は伸びも20%以上であり、形状記憶性も殆どが100%を示す。

このように、本発明の合金によれば、η-Ni₃Tiの粒界析出が防止されるために、延性が著しく改善されると共に、伸びも大きく、形状記憶合金と

して実用性が高い。

4. 図面の簡単な説明

図面はいずれも従来合金、比較合金及び本発明合金の金属組織を示す顕微鏡写真であつて、第1図は従来合金、第2図は比較合金、第3図は本発明合金を示す。

特許出願人 株式会社神戸製鋼所
代理人 弁理士 牧 野 逸 郎



第 1 図



第 2 図



第 3 図

